

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



5-10 Ref.10

equal US 5862577

= EP796577

C6-3

(51) 国際特許分類6 C08F 214/22, 2/16, C08L 27/16, C08K 5/17, 5/49, 5/13	A1	(11) 国際公開番号 WO96/17876 (43) 国際公開日 1996年6月13日(13.06.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02485 (22) 国際出願日 1995年12月4日(04.12.95) (30) 優先権データ 特願平6/302487 1994年12月6日(06.12.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 栗飯原浩史(AIHARA, Hiroshi)(JP/JP) 森川達也(MORIKAWA, Tatsuya)(JP/JP) 田中宏幸(TANAKA, Hiroyuki)(JP/JP) 岸根 充(KISHINE, Mitsuru)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)	(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : ELASTIC FLUOROCOPOLYMER EXCELLENT IN PROCESSABILITY IN MOLDING, PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF, AND VULCANIZABLE COMPOSITION EXCELLENT IN PROCESSABILITY IN MOLDING

(54) 発明の名称 成形加工性に優れた含フッ素弾性状共重合体、その製法および成形加工性に優れた加硫用組成物

(57) Abstract

An elastic fluorocopolymer that is excellent in processability in molding, particularly stability in molding, and in vulcanizability and flow properties in molding and processing, gives a vulcanized rubber excellent in permanent compression set, and is prepared by two-stage emulsion polymerization of vinylidene fluoride with at least one other monomer using a water-soluble radical polymerization initiator and an oil-soluble one wherein the water-soluble radical polymerization initiator is used in an amount of as small as 0.001 to 0.03 wt.% based on the total weight of the copolymer to be formed in both stages.

(57) 要約

ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の単量体とを水溶性ラジカル重合開始剤および油溶性ラジカル重合開始剤を用いて2段階で乳化重合する際に、2段階において生成する共重合体の総重量に対して0.001～0.03重量%という微少量の水溶性ラジカル重合開始剤を用いてえられ、成形加工性、とくに成形安定性に優れ、さらに加硫性、成形加工時の流れ性および加硫ゴムの圧縮永久歪などに優れた含フッ素弾性状共重合体、その製法および加硫用組成物を提供することにある。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LS	レソト	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RS	セルビア
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バハマ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア
BE	ベルギー	GG	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SS	ス威士ニ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MK	マケドニア	ST	セント・ヘレナ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	JP	日本	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CC	中東	KE	ケニア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KR	韓国	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	LI	リヒテンシュタイン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ			NZ	ニュージーランド	VE	ベネズエラ
DE	ドイツ			PL	ポーランド		

(1)

明 細 書

成形加工性に優れた含フッ素弾性状共重合体、
その製法および成形加工性に優れた加硫用組成物

技術分野

5 本発明は、加硫可能で成形加工性に優れた含フッ素弾性状共重合体の製法、その製法によりえられる含フッ素弾性状共重合体およびそれを用いた成形加工性に優れた加硫用組成物に関する。さらに詳しくは、向上した成形加工性、とくに成形安定性に優れ、さらに加硫性、成形加工時の流れ性および加硫ゴムの圧縮永久歪性にとくに
10 優れる含フッ素弾性状共重合体の製法、その方法によりえられる含フッ素弾性状共重合体およびそれを用いた加硫用組成物に関する。

ビニリデンフルオリドを主成分とする含フッ素弾性状共重合体、たとえばビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレン二元共重合体、ビニリデンフルオリドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体などはジアミンからなる加硫剤、有機過酸化物からなる加硫剤、またはポリヒドロキシ芳香族化合物と第四級ホスホニウム塩、第四級アンモニウム塩
15 などとの組み合わせによる加硫剤により加硫され、熱、油、溶剤、薬剤などに対して卓越した抵抗性を示すフッ素ゴム加硫物を与え、自動車、船舶、化学工業、OA機器、半導体工業、食品工業など幅広い分野で利用されて
20 いる。

(2)

背景技術

本出願人は先に加硫反応性、ならびに加硫ゴムの圧縮永久歪性が著しく改善された含フッ素弾性状共重合体の製法およびその加硫用組成物、すなわち28～92モル
5 %のビニリデンフルオリド単位を含むビニリデンフルオリドと少なくとも1種の他の単量体との共重合体であってビニリデンフルオリドと少なくとも1種の他の単量体とを(a)重合の第1段階において水溶性ラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させ、(b)重
10 合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させることによりえられる含フッ素弾性状共重合体の製法およびそれを使用する含フッ素弾性状共重合体加硫用組成物を開発した(特開昭52-62391
15 号公報、特開昭52-76359号公報)が、その実施例では、水溶性ラジカル開始剤の使用量は、いずれも生成共重合体に対して約0.08～0.6重量%と多く、これらえられた含フッ素弾性状共重合体では最近のフッ素ゴムへの厳しい加工性改良の要求に対しては充分なもの
20 ではない。

フッ素ゴムに対する大きな要望の一つに成形加工性の向上がある。他のゴム材料に比べ材料コストの高いフッ素ゴムでは加硫が速く、流れ性がよいことは複雑な形状のフッ素ゴム成形品を効率よく生産できることになり、
25 トータルの生産コストも下げることが可能となる。とくに圧縮成形に比べ効率の良いインジェクション成形を行なうためには、従来以上に良好な流れ性、速い加硫性および効率的な架橋、すなわち低粘度のポリマーでありな

(3)

がら、短時間に加硫可能で、しかも十分な常態物性を示すことが要求される。また一方、ポリヒドロキシ芳香族化合物を加硫剤として用いるばあいによく使われる第四級ホスホニウム塩系の加硫促進剤は優れた圧縮永久歪性、大きな破断伸びを示す成形品を与える。しかし、とくに高温、短時間での圧縮成形時には微細な発泡によるボイドが発生し、成形品の不良率が高く、さらに加硫むらによる未加硫部分の発生のため、金型汚れを起こす可能性があるなどの欠点があり、その使用が制限されるばあいがあった。本発明では良好な流れ性、速い加硫性および必要十分な物性がかつてない高バランスで実現し、しかも従来品ではえられなかった成形安定性をもつ含フッ素弾性状共重合体を従来と変わらぬコストで製造する方法、その方法でえられる含フッ素弾性状共重合体およびそれを用いた加硫用組成物を提供するものである。

発明の開示

本発明者は、成形加工性および諸物性に優れた含フッ素弾性状共重合体をうるべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成させた。すなわち、(1)ビニリデンフルオリドと少なくとも1種の他の単量体とからなる単量体混合物を乳化重合してビニリデンフルオリドが45～85モル%含まれている含フッ素弾性状共重合体を製造するに際し、(a)重合の第1段階において、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に前記単量体混合物を重合して共重合体を生成させ、(b)重合の第2段階において、前記共重合体および油溶性ラジカル重合開始剤の存在下に

(4)

前記単量体混合物を重合して共重合体を生成させ、第1段階および第2段階において生成する共重合体の総重量に対して水溶性ラジカル開始剤の使用量を特定の極微量、すなわち0.001～0.03重量%に抑えるという特殊な製法を用いることにより、加硫速度が著しく改善され、成形温度における流れ性がとくに良好でしかも常態物性にも優れる加硫用組成物がえられることを見出し、前記新たな課題を解決した。またこの加硫用組成物は従来の含フッ素弾性状共重合体では物性は非常に良好であるが、微細な発泡によるボイドや融着不良ひいては金型汚れが発生し不良率の高い加硫剤としてのポリヒドロキシ芳香族化合物と加硫促進剤としての第四級ホスホニウム塩とを組み合わせる用いたばあいでも安定して成形品がえられることも見出した。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明において、ビニリデンフルオライドと共重合する他の単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル（たとえばパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテルなど）、エチレンなどの少なくとも1種があげられる。

本発明においてえられる含フッ素弾性状共重合体はビニリデンフルオライドを45～85モル%含むものであり、代表的なものとしては、たとえばビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデ

(5)

5 シフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフル
 ルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーヘ
 キサフルオロプロピレンーエチレン共重合体、ビニリデ
 ンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフ
10 ルオロエチレンーエチレン共重合体などがあげられる。

 また、水溶性ラジカル重合開始剤としては通常周知の
 水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば過硫酸、過ホウ
 酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩
 、ナトリウム塩、カリウム塩、またジサクシニルパーオ
10 キサイド、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルハイ
 ドロパーオキシサイドなどが代表的なものとしてあげられ
 る。

 これら水溶性ラジカル重合開始剤の使用量はえられる
 含フッ素弾性状共重合体の加硫性、高温での流れ性に大
15 きく影響する。高い加硫速度、とくに良好な流れ性、効
 率的な架橋状態をうるためには架橋に対して悪影響のあ
 る水溶性ラジカル重合開始剤に由来する共重合体末端の
 官能基を極端に少なくする必要がある。本発明は、前述
 のようにその使用量は前記第1段階および第2段階にお
20 いて生成する共重合体の総重量に対して0.001～0.
 03重量%、好ましくは0.003～0.02重量%という
 通常乳化重合において実用的な重合速度をうるという
 観点から用いられている使用量(0.15～0.4重量%)
)と比べると考えられない特定の極微量に抑えるもので
25 ある。本発明において、前記使用量が、0.001重量
 %未満であると、乳化状態が不安定となり重合中に槽内
 において付着するポリマー量が増加し、また0.03重
 量%を超えると前記のような効果がえられにくくなる。

(6)

本発明においては、水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、前記第1段階および第2段階において重合により生成する共重合体の予定総得量に対する重量%により定められる。

- 5 油溶性ラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシイブチレート、t-ブチルパー
10 -オキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。その使用量はとくに限定はないが、えられる含フッ素弾性状共重合体の分子量や重合速度に影響するため共重合体に対して
15 0.1～3.0重量%に抑えることが好ましい。

- 本発明における重合は、通常の乳化重合により行われ、第1段階および第2段階とも5～120℃の温度で、好ましくは40～100℃の範囲で行なうことができる。しかし、共重合体末端の官能基をできる限り少なくする
20 ためには、第1段階の重合温度を60～100℃にし、第2段階の温度を40～70℃と第1段階の温度と同じかまたは低くすることが好ましい。これにより、第1段階において残留した水溶性ラジカル重合開始剤の分解量を減少することができる。圧力は5～100kg/cm²Gの範囲で行なうことができるが、好ましくは10
25 ～70kg/cm²Gである。5kg/cm²Gより低い圧力では重合速度が小さく生産性がわるく、100kg/cm²G以上の圧力では付帯設備が必要になるだけで

(7)

大きなメリットはない。また、重合の第1段階および第2段階で用いる単量体の種類および組成割合は、同じでもよく、目的によっては異なってもよい。

また重合には、第1段階、第2段階ともに通常公知の
5 乳化剤も用いることができるが、加硫に対して悪影響があり極力使用しないことが必要で、重合時のポリマー付着を抑えるなど最小限にとどめることが望ましい。

本発明の重合法では分子量を調節する目的で通常周知の連鎖移動剤を用いることも可能である。連鎖移動剤として
10 しては、炭素原子数4～6の炭化水素類、アルコール類、エーテル類、有機ハロゲン化物（たとえば CCl_4 、 CBrCl_3 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ 、 ICH_2I 、 ICF_2I 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ ）などを有利に使用できる。

本発明における加硫用組成物とは前記の特殊な重合方法を用いてえられた含フッ素弾性状共重合体に従来公知
15 の受酸剤、および従来公知の加硫剤を加えたもので、受酸剤としては通常公知の金属酸化物および金属水酸化物のいずれかが単独でまたは併用して用いられる。加硫剤としては、とくにポリアミン化合物によるいわゆるアミン
20 加硫、ポリヒドロキシ芳香族化合物と第四級ホスホニウム塩および／または第四級アンモニウム塩との組み合わせによるポリオール加硫が好ましく、これらのうちでも優れた圧縮永久歪性、大きな破断伸びを示す成形品を与えるという点から、加硫剤としてのポリヒドロキシ芳
25 香族化合物の少なくとも1種と加硫促進剤としての第四級ホスホニウム塩の少なくとも1種とを組み合わせる用いることが好ましい。

ポリアミン化合物としては、たとえばヘキサメチレン

ジアミンカーバメート、N,N-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなど、ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、たとえばヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノール A]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノール AF]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノール B]など、また第四級ホスホニウム塩としては、たとえばテトラブチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロライドなどがあげられ、第四級アンモニウム塩としては、たとえばテトラブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリオクチルアンモニウムクロライド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセニウムクロライドなどが代表例としてあげられる。

20 本発明の含フッ素弾性状共重合体加硫用組成物にはさらに、通常公知の充填剤、加工助剤などを加えることも可能である。またその混合方法についてもとくに限定はなく通常公知の方法が用いられる。

25 本発明の効果とする成形加工性とくに成形安定性とは部分的な加硫不足による微少なボイドや金型への未加硫ゴムの粘着が非常に少ないことを意味する。通常、生産性の向上のため大量の成形品を一度にしかも高温で短時間に成形することが行なわれる。しかしその部品一つ一

(9)

つの実質の成形条件は大きく異なる。すなわち金型の温度分布、金型に仕込まれてから成形されるまでの時間分布、成形圧力の分布などの格差が大きくなっている。それゆえ加硫用組成物の加硫条件の許容度が大きいことが
5 望まれる。とくに、ポリヒドロキシ芳香族化合物と第四級ホスホニウム塩との組み合わせのばあい、通常の含フッ素弾性状共重合体を用いると、この許容度が小さいために製品の不良率が高くなるものと考えられ、実際は加硫条件を安全な方向、すなわち加硫時間の延長が必要になる。本発明の含フッ素弾性状共重合体は加硫に悪影響
10 を与える水溶性ラジカル重合開始剤によるイオン性の共重合体末端を通常では考えられない極少量に抑えたことにより、優れた成形安定性を示すと考えられる。

以下に実施例、比較例をあげて本発明を説明する。

15 実施例 1

共重合体の得量を第 1 段階において 1 k g、第 2 段階において 9 k g (合計 10 k g) に設定した。

(第 1 段階の重合)

内容積 45 リットルの重合槽に純水 26 リットルを仕
20 込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち、ビニリデンフルオライド (V d F) - ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 単量体混合物 (モル比 50 : 50) 1090 g を仕込み、攪拌しながら内温を 80 °C に上昇させた。ついでこれに連鎖移動剤としてイソペンタン (以下、I
25 P という) 1.1 g、純水 100 ミリリットルに溶解した過硫酸アンモニウム (水溶性ラジカル重合開始剤、以下、A P S という) 2.1 g を順次窒素ガスで圧入し重合を開始させた。

(10)

重合の進行と共に圧力が低下するので、V d F / H F P 単量体混合物(モル比 7 8 : 2 2)を逐次圧入し、反応圧力を 1 5 k g / c m ² G に維持して反応を続け 1 5 0 分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は 3 . 6 重量%、その中に含まれる共重合体の量は 9 7 0 g であり、該水性乳濁液の一部から常法により共重合体を取り出して G P C により数平均分子量 (M n) を測定したところ、M n = 7 . 8 0 × 1 0 ⁴ であった。

(第 2 段階の重合)

前記第 1 段階の重合反応によりえられた水性乳濁液中には未反応の A P S を含んでいるので、これを分解させるために該水性乳濁液を活性炭で処理した。

処理後の水性乳濁液全量を再び内容積 4 5 リットルの重合槽に入れ、系内を窒素ガスで充分置換したのち、V d F / H F P 単量体混合物(モル比 5 0 : 5 0)にて内温 6 0 °C で圧力 1 5 k g / c m ² まで上昇させた。ついでこれにジイソプロピルパーオキシジカーボネート(油溶性ラジカル重合開始剤、以下、I P P という) 4 5 g を窒素ガスで圧入し重合を開始させた。重合の進行とともに圧力が低下するので、V d F / H F P 単量体混合物(モル比 7 8 : 2 2)を逐次圧入し、反応圧力を 1 5 k g / c m ² G に維持して反応を続け 2 5 0 分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は 2 4 . 0 重量%、共重合体の得量は 9 6 9 0 g であった。該水性乳濁液

(11)

の一部から常法により含フッ素弾性状共重合体を取り出してGPCにより数平均分子量を測定したところ $M_n = 9.29 \times 10^4$ であり、ムーニー粘度 (ML 1 + 10、100℃) は 65 であった。含フッ素弾性状共重合体の
5 共重合組成は VdF / HFP = 76.3 / 23.7 であった。

なお、含フッ素弾性状共重合体の数平均分子量 M_n は、GPC によるポリスチレン換算で求めた。

< 数平均分子量の測定条件 >

10 GPC : 高速 GPC 装置 HLC-8020 [東ソー
(株) 製]

カラム : TSK guard column HHR-H (1本)

TSK gel - G5000H、-G4000
15 H、-G3000H、-G2000H (各1本)
) [東ソー (株) 製]

検出器 : RI 検出器 (示差屈折計)

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

温度 : 35℃

20 濃度 : 0.5 重量%

標準ポリスチレン :

単分散ポリスチレン各種 ($M_w / M_n = 1.14$
(max))

TSK standard POLYSTYRENE
25 NE [東ソー (株) 製]

実施例 2 ~ 3

実施例 1 において、第 1 段階の共重合体の得量を 300g に、第 2 段階の共重合体の得量を 9.7kg に

(12)

設定したことおよび表 1 に示す A P S 量、I P 量、I P P 量を用いたこと以外は実施例 1 と同じ方法で重合を行ない、含フッ素弾性状共重合体をえた。

実施例 4

- 5 共重合体の得量の設定は、実施例 2 と同様にして行なった。

(第 1 段階の重合)

- 内容積 45 リットルの重合槽に純水 26 リットルを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち、V d F - H
10 F P - テトラフルオロエチレン (T F E) 単量体混合物 (モル比 63 : 32 : 5) 830 g を仕込み、攪拌しながら内温を 80 °C に上昇させた。ついでこれに連鎖移動剤として I P 0.5 g、純水 100 ミリリットルに溶解した A P S 0.46 g を窒素ガスで圧入し重合を開始さ
15 せた。

- 重合の進行とともに圧力が低下するので V d F / H F P / T F E 混合単量体 (モル比 77 : 17 : 6) を逐次圧入し、反応圧力を $13 \text{ kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ に維持して反応を続け 67 分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を
20 放出し反応を停止させた。

- かくしてえられた水性乳濁液の濃度は 1.1 重量 %、その中に含まれる共重合体の量は 290 g であり、該水性乳濁液の一部から常法により含フッ素弾性状共重合体を取り出して G P C により数平均分子量を測定したところ $M_n = 8.6 \times 10^4$ であった。
25

(第 2 段階の重合)

前記第 1 段階の重合反応によりえられた水性乳濁液中には未反応の A P S を含んでいるので、これを分解させ

(13)

るために該水性乳濁液を活性炭で処理した。

処理後の水性乳濁液全量を再び内容積 45 リットルの重合槽に入れ、系内を窒素ガスで充分置換したのち、VdF / HF P / T F E 単量体混合物 (モル比 77 : 17 : 6) にて内温 60℃ で圧力 9 kg / cm² G まで上昇させた。ついでこれに I P P 80 g を窒素ガスで圧入し重合を開始させた。重合の進行とともに圧力が低下するので、VdF / HF P / T F E 単量体混合物 (モル比 77 : 17 : 6) を逐次圧入し、反応圧力 9 kg / cm² G に維持して反応を続け 200 分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は 26.3 重量%、共重合体の得量は 9620 g であった。該水性乳濁液の一部から常法により含フッ素弾性状共重合体を取り出して G P C により数平均分子量を測定したところ $M_n = 9.2 \times 10^4$ であり、ムーニー粘度 (M L 1 + 10、100℃) は 68 であった。含フッ素弾性状共重合体の共重合組成は VdF / HF P / T F E = 77.1 / 16.2 / 6.7 mol % であった。

20 比較例 1

実施例 1 において、第 1 段階の共重合体の得量を 4 kg に、第 2 段階の共重合体の得量を 6 kg にすることおよび表 1 に示す A P S 量、I P 量、I P P 量を用いたこと以外は実施例 1 と同じ方法で重合を行ない、含フッ素弾性状共重合体をえた。

比較例 2

実施例 1 ~ 4 に示された 2 段階重合法を用いずに含フッ素弾性状共重合体をえた。内容積 45 リットルの重合

(14)

槽に純水 26 リットルを仕込み、系内を窒素ガスで充分置換したのち、V d F - H F P 単量体混合物（モル比 50 : 50）1050 gを仕込み、攪拌しながら内温を 80 °C に上昇させた。ついでこれに連鎖移動剤として I
5 P 4.0 g、純水 100 ミリリットルに溶解した A P S 14.5 g を窒素ガスで圧入し重合を開始させた。同時にあらかじめ調整された濃度 37 g / リットルの A P S を 3 ミリリットル / m i n の速度で重合終了まで注入した。重合の進行とともに圧力が低下するので、V d F /
10 H F P 単量体混合物（モル比 78 : 22）を逐次圧入し、反応圧力を 12 k g / c m ² G に維持して反応を続け 222 分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は 27.1 重量 %
15 、共重合体の得量は 9680 g であり、該水性乳濁液の一部から常法により含フッ素弾性状共重合体を取り出して G P C により数平均分子量を測定したところ M n = 9 . 1 × 10 ⁴ であり、ムーニー粘度（M L 1 + 10、100 °C）は 66 であった。含フッ素弾性状共重合体の
20 共重合組成は V d F / H F P / T F E = 78.1 / 21.9 であった。これら重合条件などを表 1 に示す。

[以下余白]

(15)

表 1

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
第一段階						
重合圧力 (kg/cm ²)	15	15	15	13	15	12
重合温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
A P S ¹⁾ (g)	2.1	0.67	0.67	0.46	5.7	39
I P ²⁾ (g)	1.1	—	—	0.5	0.5	4.0
重合時間 (h)	2.5	1.5	1.6	1.1	2.6	3.7
第一段階の共重合体の得量 (g)	970	310	300	290	3960	9700
GPC 数平均分子量 $M_n \times 10^{-4}$	7.8	12.0	12.5	8.6	14.9	9.1
第二段階						
重合圧力 (kg/cm ²)	15	15	15	9	15	—
重合温度 (℃)	60	60	60	60	60	—
パーロイル I P P ³⁾ (g)	45	45	83	45	39	—
重合時間 (h)	4.2	4.8	3.6	3.3	2.8	—
含フッ素弾性状共重合体						
共重合体の総得量 (g)	9690	10290	9850	9620	9720	9700
GPC 数平均分子量 $M_n \times 10^{-4}$	9.3	9.5	5.8	9.2	6.7	9.1
ムーニー粘度 ML 1 + 10 (100℃)	65	65	24	68	62	66
ポリマー組成 (mol %) VdF/HFP/TFE	76.3/ 23.7/0	76.5/ 23.5/0	77.9/ 22.1/0	77.1/ 16.2/6.7	77.2/ 22.8/0	78.1/ 21.9/0
共重合体総得量に対する A P S 量の割合 (重量 %)	0.022	0.0065	0.0068	0.0048	0.059	0.40

1) 過硫酸アンモニウム

2) イソペンタン

3) ジイソプロピルパーオキシジカーボネート

加硫実験例 1 ～ 7

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 2 でえられた含フッ素
弾性状共重合体 100 重量部に、表 2 に示す配合成分を
表 2 に示す配合割合により水冷下ゴムロール上にて順次
5 加えて混練し、そのまま一昼夜放置し、熟成させた加硫
用組成物を再分散性を高めるための再練りを行なってか
ら分出しを行ない、所定形状に裁断後金型に入れて 17
0℃にて 10 分間プレス加硫し、厚さ 2 mm のシートと
Oリング (P-24) に成形した。ついで電気炉内にお
10 いて 230℃で 24 時間処理し、オープン加硫を完了さ
せた。

かくしてえられた加硫ゴムシートと Oリングについて
常態物性と圧縮永久歪 (CS) とを測定した (JIS
K 6301 による)。また各加硫用組成物について J
15 SR 型キュラストメーター II 型により 170℃での加
硫曲線を求め最低粘度 (ML)、加硫度 (MH)、誘導
時間 (T10)、最適加硫時間 (T90) を求めた。

本発明における加硫用組成物は従来タイプに比べて、
とくに速い加硫性、良好な流れ性を有し、また従来は加
20 硫不能とされた低分子量の含フッ素弾性状共重合体でも
容易に加硫ができることが確認された。これらの結果を
表 2 に示す。

[以下余白]

(17)

表 2

	加 硫 実 験 例						
	1	2	3	4	5	6	7
配 合 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
含フッ素弾性状共重合体 (使用した共重合体)	(実施例 1)	(実施例 2)	(実施例 3)	(実施例 4)	(比較例 1)	(比較例 2)	(比較例 2)
ビスフェノール A F	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
BTPPC 1)	0.35	0.35	—	—	0.35	0.35	0.60
DBU-B 2)	—	—	0.25	0.35	—	—	—
N990 3)	20	20	20	20	20	20	20
MA-150 4)	3	3	3	3	3	3	3
CALDIC#2000 5)	6	6	6	6	6	6	6
加硫性 (170℃)							
ML (kg・f)	0.22	0.21	0.03	0.25	0.24	0.25	0.25
MH (kg・f)	3.15	3.40	1.88	3.50	3.00	3.10	3.21
T10 (min)	1.5	1.4	1.5	1.7	2.0	2.7	1.5
T90 (min)	2.0	1.8	2.3	2.3	2.9	4.8	2.0
常態物性							
M100 (kg/cm ²)	30	29	31	35	32	33	34
TB (kg/cm ²)	145	147	129	170	155	150	148
EB (%)	330	330	300	300	330	320	300
HS	68	67	71	70	69	70	70
CS (%)							
200℃×70h	20	19	27	21	19	20	23

1) ペンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、2) 8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ (5. 4. 0) -7-ウンデセニウムクロライド、3) THERMAX N-990 (CANCARB社製)、4) 酸化マグネシウム (協和化学工業 (株) 製)、5) 水酸化カルシウム (近江化学工業 (株) 製)

成形安定性実験例 1 ～ 4

成形安定性は加硫実験例 1、2、6 および 7 によりえられた加硫用組成物を用いて 65 個取り O リング (P - 8) 金型にて 180℃ にて 3 分、5 分および 7 分間プレスにより成形し、そのときの融着不良やボイドによる成形不良に伴う金型汚れの認められた O リング型の個数により判断した。

本評価法は離型剤を用いず、またエアー抜きも行わない O リングの融着不良が出やすい成形条件に設定して行なった。したがって、すべての加硫用組成物で融着不良が認められたが、とりわけ本発明の加硫用組成物は成形安定性のよくないベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドを用いても、ほとんど汚れがなく安定的に加硫が進むことを示している。なお、金型汚れは、目視によりカウントした。結果を表 3 に示す。

[以下余白]

(19)

表 3

	成 形 安 定 性 実 験 例			
	1	2	3	4
使用した加硫用組成物	加硫実験例1	加硫実験例2	加硫実験例6	加硫実験例7
金型汚れ付着数				
180℃×3min	3	2	13	11
180℃×5min	2	0	6	5
180℃×7min	0	0	2	1

産業上の利用可能性

本発明の製法でえられる含フッ素弾性状共重合体は、
加硫用組成物として用いたばあい、成形加工性、とくに
5 成形安定性に優れ、さらに加硫性、成形加工時の流れ性
および加硫ゴムの圧縮永久ひずみ性に優れたものである。

請 求 の 範 囲

1. ビニリデンフルオリドと少なくとも1種の他の単量体とからなる単量体混合物を乳化重合してビニリデンフルオリドが45～85モル%含まれている含フッ素弾性状共重合体を製造するに際し、
5 (a)重合の第1段階において、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下に前記単量体混合物を重合して共重合体を生成させ、
(b)重合の第2段階において、前記共重合体および油溶性ラジカル重合開始剤の存在下に前記単量体混合物を重合して共重合体を生成させ、
10 第1段階および第2段階において生成する共重合体の総重量に対して0.001～0.03重量%の水溶性ラジカル重合開始剤を用いることを特徴とする成形加工性に優れた含フッ素弾性状共重合体の製法。
15 2. 第1段階および第2段階において生成する共重合体の総重量に対して0.003～0.02重量%の水溶性ラジカル重合開始剤を用いることを特徴とする請求の範囲第1項記載の製法。
20 3. 第1段階の重合温度を60～100℃、第2段階の重合温度を40～70℃とし、かつ第2段階の重合温度を第1段階の重合温度と同じかまたは低くすることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の製法。
25 4. 請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の製法によりえられる含フッ素弾性状共重合体。
5. 請求の範囲第4項記載の含フッ素弾性状共重合体に

(21)

受酸剤および加硫剤が配合されていることを特徴とする成形加工性に優れた加硫用組成物。

6. 加硫剤としてのポリヒドロキシ芳香族化合物の少なくとも1種と加硫促進剤としての第四級ホスホニウム塩の少なくとも1種とを含むことを特徴とする請求の範囲第5項記載の加硫用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F214/22, C08F2/16, C08L27/16, C08K5/17, C08K5/49, C08K5/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F214/00-214/28, C08F2/16-2/30, C08L27/00-27/24, C08K5/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	JP, 52-84271, A (Daikin Industries, Ltd.), July 13, 1977 (13. 07. 77), Claim, line 19, upper left column to line 6, upper right column, line 17, lower left column to line 4, lower right column, page 6 & DE, 2651687, B2 & US, 4141874, A	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 52-76359, A (Daikin Industries, Ltd.), June 27, 1977 (27. 06. 77), Claim & DE, 2651687, B2 & US, 4441874, A	1-3, 6 4-5
Y X	JP, 52-62391, A (Daikin Industries, Ltd.), May 23, 1977 (23. 05. 77), Claim, lines 11 to 18, upper left column, page 5 & DE, 2651687, B2 & US, 4141874, A	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 4-268357, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), September 24, 1992 (24. 09. 92), Claim (Family: none)	1 - 3 4 - 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 23, 1996 (23. 02. 96)

Date of mailing of the international search report

March 5, 1996 (05. 03. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A Y	JP, 62-138547, A (Nippon Mektron, Ltd.), June 22, 1987 (22. 06. 87), Claim (Family: none)	1 - 3 4 - 6
A Y	JP, 59-52903, B2 (Nippon Mektron, Ltd.), December 21, 1984 (21. 12. 84), Claim (Family: none)	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 63-286410, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), November 24, 1988 (24. 11. 88), Claim, line 17, upper right column to line 12, lower right column, page 4 (Family: none)	1 - 3 4 - 6
A Y	JP, 2-124910, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 14, 1990 (14. 05. 90), Claim, line 3, upper left column to line 2, lower left column, page 7 & EP, 353636, B1 & US, 4985520, A	1 - 3 4 - 6
A Y	JP, 63-304012, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), December 12, 1988 (12. 12. 88), Claim, line 4, upper left column to line 19, upper right column, page 4 (Family: none)	1 - 3 4 - 6
A Y	JP, 2-117945, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 2, 1990 (02. 05. 90), Claim, line 8, upper left column to line 6, upper left column, page 4 (Family: none)	1 - 3 4 - 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F214/22, C08F2/16, C08L27/16,
C08K5/17, C08K5/49, C08K5/13

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F214/00-214/28, C08F2/16-2/30,
C08L27/00-27/24, C08K5/00-5/59

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y X	JP, 52-84271, A (ダイキン工業株式会社), 13. 7月. 1977 (13. 07. 77), 特許請求の範囲, 第6頁左上欄第19行-右上欄第6行, 第6頁左下欄第17行-右下欄第4行 &DE, 2651687, B2 &US, 4141874, A	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 52-76359, A (ダイキン工業株式会社), 27. 6月. 1977 (27. 06. 77), 特許請求の範囲 &DE, 2651687, B2	1-3, 6 4-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 96

国際調査報告の発送日

05.03.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

林 英 穂

4 J 9 1 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線

3458

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&US, 4441874, A	
Y X	JP, 52-62391, A (ダイキン工業株式会社), 23. 5月. 1977 (23. 05. 77), 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第11-18行 &DE, 2651687, B2&US, 4141874, A	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 4-268357, A (旭化成工業株式会社), 24. 9月. 1992 (24. 09. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 4-6
A Y	JP, 62-138547, A (日本メクトロン株式会社), 22. 6月. 1987 (22. 06. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 4-6
A Y	JP, 59-52903, B2 (日本メクトロン株式会社), 21. 12月. 1984 (21. 12. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3, 6 4-5
A Y	JP, 63-286410, A (旭化成工業株式会社), 24. 11月. 1988 (24. 11. 88), 特許請求の範囲, 第4頁右上欄第17行-右下欄第12行 (ファミリーなし)	1-3 4-6
A Y	JP, 2-124910, A (旭化成工業株式会社), 14. 5月. 1990 (14. 05. 90), 特許請求の範囲, 第7頁左上欄第3行-左下欄第2行 &EP, 353636, B1&US, 4985520, A	1-3 4-6
A Y	JP, 63-304012, A (旭化成工業株式会社), 12. 12月. 1988 (12. 12. 88), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第4行-右上欄第19行 (ファミリーなし)	1-3 4-6
A Y	JP, 2-117945, A (旭化成工業株式会社), 2. 5月. 1990 (02. 05. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第8行-左下欄第6行 (ファミリーなし)	1-3 4-6